



Japanese Patent Application Publication No. S52-113380

Example 1

An evaporation sample, which is formed by pressure forming using powder of tin oxide added with 1% of antimony oxide, is put on a hearth of a magnetic deflection type sweep E gun where a cathode potential is -6[KV] and evaporated. A spiral RF coil of 150[ϕ] and 8[Turn] is set on an evaporation source, and connected to an RF source of 13.56 [MHz] and 1[KW] through a matching box. A substrate is made of a soda glass, and set 350[mm] above the evaporation source. A vacuum chamber is exhausted of air to 2×10^{-5} [Torr], and then 99.99[%] of O₂ gas is injected therein. The chamber is set to 5×10^{-4} [Torr] inside and a DC acceleration potential at the substrate is 0[V]. In this state, 500[W] of RF power is applied, and high-density plasma is generated around the RF coil. Then, the evaporation material is evaporated by the E/B gun, the evaporated substance is excited enough on passing through the plasma, and reacted on oxygen to deposit a transparent film of tin oxide and antimony oxide. A deposition speed is controlled to 800[Å/min]. An average transparency of visible light including a transparent substrate glass having a thickness 4000[Å] is 90[%], and a wavelength of an infrared ray showing 1/2 of the average visible light transparency L₀ is 1.4[μ].

Under the same condition as above, an infrared ray protection film of which the average visible radiation transparency including the substrate glass is 75% and the wavelength showing 1/2 of the average transparency is 1.7[μ] can be formed at the increased deposition speed 2000 [Å/min], and further an infrared ray protection film of which the average visible light transparency is 85% and the wavelength showing 1/2 of the average transparency is 1.5[μ] can be formed at the deposition speed 1500 [Å/min], the RF power 800[W], and the DC voltage 500[V].

Example 2

Under the same condition as the example 1, when a transparent film of 4500[Å] is formed using an acrylic board as a substrate and at the RF power 300[W], an

oxygen injection amount in the system 7×10^{-4} [Torr], and the deposition speed 500[Å/min], a visible light transmitting film having ultraviolet and infrared ray protection characteristics of which the average visible light transparency is 90%, the wavelength showing 1/2 of the average transparency is 1.4[μ], and the wavelength of an ultraviolet ray showing 1/2 of L_0 is 0.32 [μ] is formed.

It is noted that various types of good visible light transmitting films having the ultraviolet and infrared ray protection characteristics can be formed by changing parameters without limited to the examples 1 and 2, for example, with using SnO_2 as the evaporation material and in the range of 0.5 to 10.0[%] in a Sb_2O_3 dose in the material, 1×10^{-4} to 8×10^{-3} [Torr] in the injection oxygen pressure, 100 to 1000[W] in the RF power, room temperature to 350°C in the substrate temperature, 0 to 500 [V] in the DC voltage, and 200 to 2000[Å/min] in the deposition speed.

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52—113380

⑪Int. Cl.
C 23 C 13/04 //

識別記号

⑫日本分類
13(7) D 61
20(3) E 0

庁内整理番号
7128—42
6816—41

⑬公開 昭和52年(1977)9月22日

発明の数 1
審査請求 有

(全 4 頁)

⑭熱線カット膜の製法

⑮特 願 昭51—29320

⑯出 願 昭51(1976)3月19日

⑰発 明 者 黒沢好樹
静岡市千代田180番地小糸千代
田寮

同 花沢祺浩
清水市入江1丁目11番22号

⑱出 願 人 株式会社小糸製作所
東京都港区高輪4丁目8番3号
新技術開発事業団
東京都千代田区永田町2丁目5
番2号
同 村山洋一
東京都豊島区目白3丁目17番23
号目白第一コーポ内

⑲代 理 人 弁理士 密山順

明 細 書

1. 発明の名称 熱線カット膜の製法

2. 特許請求の範囲

略真空状態に排気された真空槽に酸素ガスを導入し、該真空槽に装填された高周波コイルを励起して放電界を形成し、該放電界中に金属材料を蒸発させ、該金属材料を前記放電界中で酸化させて基体上に熱線カットを効する金属酸化皮膜を形成することを特徴とする熱線カット膜の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、熱線カット作用をする金属酸化皮膜の新規な形成法に関し、その目的とするところは、熱線カット特性および可視光透過率の増大を計り、皮膜形成中に生ずる有害ガスの発生を防いで保健衛生上安全を期すると共に、その作業性の向上をも計らんとすることにある。

従来、熱線カット膜として種々のものが考案さ

れ実用に供されているものがあるが、一般に広く使用されているものとして、(1)通常、スプレー法と呼ばれる方法、(2)蒸着法と云われる方法、等がある。

いま、これらの方法について述べると、先ず(1)の方法は、塩化錫(SnCl_4)と塩化アンチモン(SbCl_3)からなる溶液を吹き付け、これを $400^\circ \sim 500^\circ\text{C}$ 程度の高温で数時間かけて熱分解させ、大気中の酸素により酸化させて酸化錫膜を作るもので、その製造過程において、強い悪臭と、人体に有害な塩素ガスおよび錫等を多量に発生し、しかも、特性改良のために添加してある塩化アンチモンにより、非常に有害なアンチモンも含まれている。そして新しくして得られた皮膜の可視光における平均透過率も、約80(%)前後であつて決して良好とは云えない。

次に(2)の方法は、蒸発材料として酸化錫(SnO_2)の粉末、又は、これを加圧成形して錠剤としたものを金属ボード上(又は増幅)に載せ、これに通電加熱する抵抗加熱法が採られるが、試

料が過度の加熱によりその一部が蒸発（昇華）前に還元あるいは熱分解を起こし、金属錫又は酸化オキ1錫となつて生成した膜中に混入し、膜の透明度が極端に劣り、実用に供するには不完全なものであり、然るに、酸素雰囲気中で酸化させて透明膜とする方法も講ぜられるが、 400°C 以上の可成りの高温を必要とし、その処理時間も数時間におよぶものである。更に、蒸着中に酸化を促進するために基板加熱を必要とするので堆積皮膜が再蒸発し易く堆積効率が悪い。

そして、前記(1)(2)のいずれの方法も、皮膜形成に長時間を要し、工数も嵩む、のみならず、高温加熱を要することから、非耐熱性物質への皮膜形成が不能となる致命的欠点を有する。

本発明は、目下注目されつつある高周波励起イオンブレイティング法を採用することにより、叙上の難点を抜本的に解消せんとするもので、以下、その具体的構成並びに実施例につき詳述する。

高周波励起イオンブレイティング法は、酸素ガスを含む $10^{-3} \sim 10^{-5}$ [Torr] の真空槽内におい

て、蒸発源の上に例えばスパイラル状に高周波コイルを置き、高周波電界を印加させて、系内への導入ガス O_2 を励起し、併せて蒸発源からの蒸発物質を蒸発させた後励起させて基体（基板）に付着せしめるものである。

茲に、その具体的化学作用を述べるに、前記(1)に述べた蒸着法と同様の蒸着手段により酸化錫(SnO_2)を加熱蒸発させると、蒸着法におけると同様、 SnO_2 は還元又は熱分解を受けてその一部は Sn と SnO になる。然るに、蒸着法では、前述の如く、酸素ガス O_2 の導入、基板加熱、後加熱、等を採用し、分解物を再結合させ透明膜を作るに対し、高周波励起イオンブレイティング法（以下、単にRF-I.P.法と云う）においては、酸素ガス O_2 を高周波電界（以下、単にRF電界と云う）によりイオン化させて、その反応性を強め、併せて蒸発物質を励起イオン化させて、より活性化状態にするもので、このため分解物は容易に再結合をし、酸化錫の透明膜が基板上に生成する。

なお蒸発材料として錫単体を採用しても、当該

放電界中で酸素ガスと共に励起すれば同様に容易に酸化錫の透明膜を基板上に生成できる。

叙上のように、RF-I.P.法によると、分解物をRF電界により、積極的に再結合をさせ、同時に非常に結晶性のよい安定な膜が容易に得られるものであり、得られた膜は可視光の平均透過率が90(%)を超え、且つ、赤外線透過率が可視光の平均透過率の $\frac{1}{2}$ となる波長は、 1.4μ 以下と云う非常に優れた赤外線カット特性を示し、又、この膜は 600°C における大気中での加熱を受けても、何らの特性変化もせず誠にすばらしい。

のみならず、本RF-I.P.法を施すと、基板に外部より何らの熱を加えることなく、叙上のような特性の膜が得られるので、その軟化温度が 70°C であるアクリル樹脂基板上に赤外線カット膜を容易に生成でき、且つ、この酸化錫の膜は、赤外線カットの特性も併せもつため、樹脂材料の耐熱特性を具備し、その劣化防止効果をも奏するものである（図面参照）。

以上のように作用するRF-I.P.法を採用した本

発明製法によれば、既述の(1)(2)のいずれの方法でも、基板加熱や加熱酸化なる工程が必要とされるので、基材は耐熱性のあるガラス、磁器、等に限られており、耐熱性の劣る合成樹脂材（合成高分子）への適用は困難であつたに対し、そのような欠点は全く解消され、しかも、耐熱性のある基板に適用する場合には、前記従来法におけるのと同様に基板加熱を併用することにより、一層膜の生成速度を早め、その生成工数の短縮化が計れる、のみならず、その特性をも向上し得るもので、斯くして得られる透明被膜は、液晶やELの電極、シールドビーム電球の熱線カット膜、建築用内装材としてのプラスチックフィルム（シート）、等に利用できその応用範囲はすこぶる広い。

なお、本発明による製法の理想的作業条件を記すと、真空槽内蒸発源の上に、スパイラル状のRFコイルを置き、基板をセットした後、系内を 10^{-5} [Torr] 台に排気、後 O_2 ガスを $1 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-3}$ [Torr] 台に導入、 $100 \sim 1000$ [W] のRF電界を印加し放電開始、その後蒸発源に置いた加圧

次に本発明の実施の態様を述べると、

実施例 1

酸化錫に酸化アンチモンを1〔%〕添加した粉末を加圧成形、これを蒸発試料として、カソード電位-6〔KV〕の磁気偏向型スリープBガンのハース上にのせ蒸発、蒸発源上に、150〔φ〕8〔Turn〕のスパイラル状RFコイルを置き、13.56〔MHz〕、1〔KW〕のRF電源よりマッチングボックスを通して接続、基板はソーダガラスとし、蒸発源上350〔mm〕の位置におき、真空槽内を 2×10^{-5} 〔Torr〕まで排気、後、99.99〔%〕の O_2 ガスを導入し、槽内を 5×10^{-4} 〔Torr〕に設定、基板における直流加速電位は0〔V〕、この状態でRF電力500〔W〕を投入、RFコイル周辺に高密度のプラズマ発生、後、R/Bガンにより蒸発材料を蒸発、蒸発物質は、前記プラズマ中を通過する際充分励起され、酸素と反応して酸化錫-酸化アンチモンの透明膜が堆積す、堆積速度を800〔Å/min〕に制御、膜厚4000〔Å〕の透明度を得た、板ガラスを含んだ可視光の平均透過率：90〔%〕、可視光平均透過率 L_0 の $\frac{1}{2}$ を示す

成形した酸化錫を抵抗加熱又はR/Bガンにより蒸発、該蒸発速度を制御しつつ基板に被膜生成せしめるとよい。

又、本条件の場合、膜の生成速度、膜の赤外線カット特性、を制御するパラメータとして、RF電力、酸素導入圧、直流電界（0～500〔V〕）および基板加熱、等があるので、これらの調整によって任意の膜の生成ができる。

更に、赤外線カット特性の向上と、生成条件を安定化させるには、酸化錫に0.1～10.0〔%〕の酸化アンチモン（ Sb_2O_3 ）を混合し、加圧成形したものをを用いるとよい。

斯くして得られた酸化錫-酸化アンチモンの赤外線カット膜の特性を図面に示す。可視光の平均透過率 L_0 ：約90〔%〕、可視光の平均透過率の $\frac{1}{2}$ を示す赤外線透過率の波長：約1.4〔μ〕と大変シャープな特性で、且つ、紫外線カット特性も非常に良好、建築物や車両の窓ガラス、照明器の熱線遮断、樹脂成形品および樹脂シート等各種工業用に広く利用できる。

赤外光での波長：1.4〔μ〕。

以上と同一条件で堆積速度を増加、2000〔Å/min〕において、基板ガラスを含む可視光の平均透過率：75〔%〕、その $\frac{1}{2}$ を示す波長：1.7〔μ〕、更に1500〔Å/min〕においては、基板加熱温度：250〔℃〕、RF電力：800〔W〕、D.C電圧：500〔V〕、可視光平均透過率：85〔%〕、その $\frac{1}{2}$ の波長：1.5〔μ〕の赤外線カット膜を生成し得た。

実施例 2

前記実施例1と同様の条件で、基板にアクリル板を使用、RF電力：300〔W〕、系内への酸素導入圧： 7×10^{-4} 〔Torr〕、堆積速度：500〔Å/min〕にて4500〔Å〕の透明膜を生成、可視光の平均透過率：90〔%〕、その $\frac{1}{2}$ の波長：1.4〔μ〕、紫外線での L_0 の $\frac{1}{2}$ を示す波長：0.32〔μ〕、なる紫外、赤外の両線カット特性を備えた可視光透過膜を生成す。

なお、前記の実施例1、2に限らず、パラメータを変化させることにより、例えば、蒸発材料： SnO_2 、該材料への Sb_2O_3 の添加量：0.5～10.0〔%〕、導入酸素圧： 1×10^{-4} ～ 8×10^{-3} 〔Torr〕、

RF電力：100～1000〔W〕、基板温度：常温～350〔℃〕、D.C電圧：0～500〔V〕、堆積速度200～2000〔Å/min〕の範囲内で、種々の特性の紫外線赤外線両カット特性を備えた良好な可視光透過膜を生成できる。

4. 図面の簡単な説明

図面は本発明製法の一実施例による特性図で、縦軸に透過率を、横軸に波長を、夫々示す。

特許出願人 株式会社 小糸製作所 外2名

代理人 弁理士 密 山 順

付加記号

C 23 C 13/00 101